

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507558

(43) 公表日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 73/00	NTB	9285-4 J	
69/10	NRN	9286-4 J	
C 1 1 D 3/37		9546-4 H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平6-519522
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)2月23日
(85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月6日
(86) 国際出願番号 PCT/EP94/00511
(87) 国際公開番号 WO94/20563
(87) 国際公開日 平成6年(1994)9月15日
(31) 優先権主張番号 P4307114.7
(32) 優先日 1993年3月6日
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, J P, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴィッヒスハーフェン (番地なし)
(72) 発明者 クロナー, マティアス
ドイツ連邦共和国 D-67304 アイゼンベルク ブルックナーシュトラッセ 25
(72) 発明者 ショルニック, グナール
ドイツ連邦共和国 D-67271 ノイライニンゲン ドクトル-コンラート-アデナウアー-シュトラッセ 8
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアスバラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに該生成物の使用

(57) 【要約】

アミノ酸をポリアスバラギン酸イミドを水性媒体中で、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値で反応させることによる、ポリアスバラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびにこのようにして得られる添加生成物及び、ポリアスバラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防止剤として、かつ分散剤としての使用。

【特許請求の範囲】

1. ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物を製造する方法において、アミノ酸をポリアスパラギン酸イミドを水性媒体中で、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値で反応させることを特徴とする、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法。

2. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、洗剤及び洗浄剤への添加剤としての使用。

3. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、スケール防止剤としての使用。

4. 請求項1記載の方法によって得られる添加生成物ならびに、ポリアスパラギン酸イミドとアルカノール

アミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物の、分散剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに該生成物の使用

本発明は、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法ならびに洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防止剤として、かつ分散剤としての該生成物の使用に関する。

アスパラギン酸の場合によっては他のアミノ酸と一緒に熱重合することによってポリアスパラギン酸イミドを製造することは、例えば米国特許第3052655号明細書、同第4023463号明細書及び同第5057597号明細書から公知である。

ドイツ国特許出願公開第2032470号明細書から、ポリアスパラギン酸ヒドロキラルキルアミドを、ポリアスパラギンイミドとアルコールアミンをジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシドの溶液中で反応させることによって製造する方法は、公知である。この反応生成物は、血漿希釈剤として使用される。

ドイツ国特許出願公開第2253190号明細書から、長鎖アルキルアミンで変換されたポリアスパラギン酸イミドを洗剤中の界面活性剤として使用することは、公知である。この変換は、溶剤としてのジメチル

ホルムアミド中で実施される。

J. Med. Chem. 第16巻、893 (1973) には、ポリアスパラギン酸イミドとエタノールアミンから反応生成物の製法ならびに血漿希釈剤としての該反応生成物の使用が記載されている。

欧州特許出願公開第0406623号明細書から、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ化合物からの反応生成物を、治療作用物質の医薬品形態のため、かつ食料品及び嗜好品のための被覆剤及び、又は遅延剤として使用することが公知である。この変換は、溶剤としてのジメチルホルムアミド中で行なわれる。

上記の公知技術水準から明かであるとおり、ポリアスパラギン酸イミドの変換は、溶剤、例えばジメチルホルムアミドもしくはジメチルスルホキシド中で行な

われる。反応生成物からの該溶剤の分離は、技術的に費用を要する。その上、ジメチルホルムアミドは、毒性作用及び果実を損なう作用を有する。

従って、本発明の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとNH基を有する化合物からの反応生成物の改善された製法を提供することである。本発明の別の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとNH基を有する化合物からの反応生成物の新規の使用を開示することにある。

先に記載した課題は、アミノ酸をポリアスパラギン酸イミドを水性媒体中で、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値で反応させる場合には、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物の製法を用いて解決される。

第2の課題は、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸、アルコールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン50モル%までを重合導入により含有しているアミン化C₁~C₁₀-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物を、洗剤及び洗浄剤への添加剤として、スケール防止剤として、及び分散剤として使用することによって解決される。

出発物質として使用されるポリアスパラギン酸イミドは、全ての公知の方法によって、例えば温度190~270°CでのL-もしくはD-L-アスパラギン酸の重縮合によって、アスパラギン酸1モルに対してリン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次リン酸もしくは塩酸0.1~1.0モルの存在下でのL-もしくはD-L-アスパラギン酸の重縮合によって得ることができる。アスパラギン酸1モルあたりリン酸少なくとも2モルの量でアスパラギン酸の重縮合は、溶液重縮合の方法によって、僅かな量のリン酸の存在下で重縮合が粘性性固体中もしくは高粘度の相中で行なわれる間に実施される。ポリアスパラギン酸イミドは、マレイン酸、マレイン酸もしくはリンゴ酸のアモニウム塩又はアミドから250°Cまでの温度に加熱することによって得ることも

できる。マレイン酸モノアミド及びマレイン酸モノアミドのアモニウム塩は、特に有利に固体のもしくは溶融された無水マレイン酸をガス状アンモニアと、塊

状で固相-液相反応の形で反応させることによって得られる。またアセチルアスパラギン酸の重縮合によって得られたポリアスパラギン酸イミドは、出発物質として使用することができる。ポリアスパラギン酸イミドは、通常K値8~50 (H. Eikensherに従ってジメチルホルムアミド中の1%の溶液中で25°Cで測定された) を有している。ポリアスパラギン酸イミドは通常、アスパラギン酸イミド単位1モルにつきアミノ酸、アルコールアミンもしくはアキリ化C₁₀~C₃₀-脂肪族アルコールアルコキシレート0.01~1モルが付加される程度に改質される。

ポリアスパラギン酸イミドの改質に、例えば遊離NH基少なくとも1個を有する全てのアミノ酸、例えばL-もしくはDL-アミノ酸、全てのアミノジカルボン酸、例えばアスパラギン酸、グルタミン酸及びシスチン、中性アミノ酸、例えばグリシン、アラニン、β-アラニン、バリン、ロイシン、メチオニン、システイン、アミノカプロン酸及びγ-ピロラクトム、アスパラギン、イノアスパラギン、グルタミン及びイソグルタミン、N-メチルアミノ酸、例えばN-メチルグリシン、アミノスルホン酸、例えばタウリン、ヒドロキカルボン酸、例えばヒドロキシピロリン、セリン及

びスレオニンならびにイミノカルボン酸、例えばプロリン及びイミノン酢酸ならびに芳香族及び複素環式アミノ酸、例えばアントラニル酸、トリプトファン、チロニン及びヒスチジンならびにアミノトリカルボン酸、例えばα-もしくはβ-アミノトリカルバリル酸、塩基性ジアミノカルボン酸、例えばリシン、塩酸リシン、アルギニン、ヒスチジンならびにα-アミノγ-ピロラクトムは適当である。

アミノ酸とポリアスパラギン酸イミドの反応は、水性媒体中で、プロトン化されていない形のアミノ酸のアミノ基少なくとも5%がプロトン化された形と等量で存在するpH値で行なわれる。水性媒体のpH値の選択は、アミノ酸の荷電状態に影響を及ぼし、かつ従ってアミノ酸の反応性にも影響を及ぼす。

アミノ酸の解離挙動は、pK_a値によって特徴づけられる。中性アミノ酸、例えばグリシンは、2つのpK_a値、pK_{a1}及びpK_{a2}を有している。アミノジカルボン酸及びジアミノカルボン酸は、3つのpK_a値、pK_{a1}、pK_{a2}及びpK_{a3}

を有している (Jakubke, Jeschkeit, Aminosaeuren, Peptide, Proteine, Verlag Chemie, 40頁参照)。アミノ酸の構造に依存して反応溶液のpH値は、次の最小値に調整される:

— 中性アミノ酸は、等電点を上回る、有利に、50%を超えるアミノ基がプロトン化されずに存在する pK_a を上回る pH 値に調整される。

— アミノジカルボン酸は、第2及び第3の解離定数からの平均値に相応する pH 値に、即ち $pH > 1/2 (pK_2 + pK_3)$ を超える pH 値によって、有利に pK_3 を超える pH 値によって調整される。

— ジアミノカルボン酸は、第1及び第2の解離定数からの平均値に相応する pH 値に、即ち $pH > 1/2 (pK_1 + pK_2)$ を超える pH 値によって、有利に pK_1 を超える pH 値に調整される。

それぞれのカルボン酸及びアミノ基に対する解離定数の例は、文献から知ることができ (例えば Jakubke, Jeschkeit, Aminosaeuren, Peptide, Proteine, Verlag Chemie 1982, 38~40頁参照)。

有利なアミノ酸の選択された例は次のとおりである:

グリシン $pH > 6.0$ 有利に $pH > 9.6$

アスパラギン酸 $pH > 6.6$ 有利に $pH > 9.6$

グルタミン酸 $pH > 7.1$ 有利に $pH > 9.6$

リンン $pH > 5.5$ 有利に $pH > 9.1$

アミノ酸のアミノ基の反応性は、アミノ酸が中和された形で使用される場合には高めることができる。

例えば、アミノジカルボン酸、アミノトリカルボン酸、中性アミノ酸又はジアミノカルボン酸は、1個、2個もしくは3個のカルボキシル基を、ポリアスパラギン酸イミドとの反応中にアルカリ金属によって完全もしくは部分的に中和し、その結果、pH値は、6を上回り、有利に8~13であり、アミノ基の少なくとも

もう%は、プロトン化されていない形でプロトン化等量で存在する。

アミノジカルボン酸1モルにつき、2モルまでのアルカリ金属、及びアミノモ

ノカルボン酸及びジアミノカルボン酸の場合には1モルまでのアルカリ金属は、連続的に化もししは回分的に反応中に添加される。ジアミノカルボン酸は、付加的なアルカリ金属なしで反応させることもできる。しかしながら、より高い反応性を達成するために、該ジアミノカルボン酸は、完全もしくは部分的に塩基で中和された形で使用することもできる。

より良好な耐久性のためにアミノ酸は、塩酸塩の形で貯蔵される。例えば塩酸リンは、リンの通常市販されている形である。塩酸リンが使用される場合には、塩酸リン1モルにつきアルカリ金属2モルまでを使用することができ、この場合、アルカリ金属1モルは、塩酸の中和に消費される。

アミノ酸の中和は、ポリアスパラギンイミドと反応前もしくは反応中に行なうことができる。中和に塩基、例えばアルカリ金属、例えば塩酸ナトリウム、塩酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウム、ならびに第3アミン、例えばトリエタノールアミン及びトリエチルアミン、第1アミン、例えばブチルアミン及びエタノールアミン、又は第2アミン、モルホリン

は、使用される。またアンモニアは、塩基として適当であり、同様に水酸化バリウム及び水酸化カルシウムは、使用することができる。

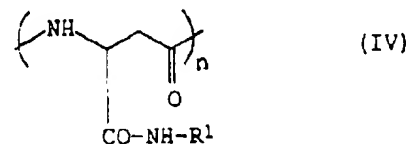
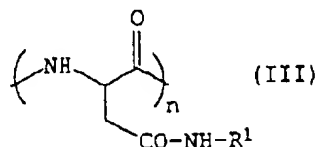
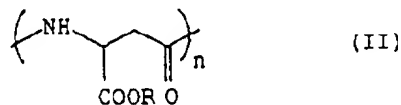
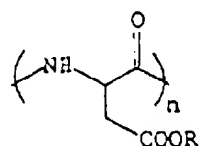
反応は、アミノ酸が中和された形で溶解されている希釈剤としての水中で実施される。アミノ酸の濃度は、アミノ酸塩のできるだけ濃厚化された溶液もしくは飽和溶液が生じる程度に選択される。有利に、アミノ酸塩溶液1~20モル、特に5~15モルは、使用される。

アミノ基1個のみを有するアミノ酸は、通常、pH値少なくとも7に調整され、一方でアミノ基2個を有するアミノ酸は、遊離酸の形で反応させることもできる。反応は、通常6を上回るpH値、有利に8~13のpH範囲内で行なわれる。より高いpH値及びアミノ酸のより高い濃度ならびにより高い温度によって、より迅速な反応の進行が得られる。反応温度は、通常0~100℃、有利に20~70℃である。反応時間は、アミノ酸の反応性に依存して1~20時間である。

特に経済的な変法は、先ずアスパラギン酸イミドへのアスパラギン酸の重縮合を実施し、この場合、重縮合を添加率約50～95%で中止し、その結果、反応混合物中でなお遊離アスパラギン酸が存在している。例えばアスパラギン酸結晶もしくは粉末は、200～280℃の範囲内の温度で80%しか重縮合するこ

とができず、引き続き、アスパラギン酸を含有するポリアスパラギンイミドを水中に懸濁しかつ塩基と反応させることによって、変換されていないアスパラギン酸を相応するポリアスパラギン酸イミドに水性媒体中で付加し、その結果、pH値は、6を上回り、有利に8～13になる。アルカリ金属は、重縮合物が溶解するまでの間、連続的に添加される。さらに、この水溶液は、アスパラギン酸とポリアスパラギン酸イミドからの反応生成物をその塩の形で含有する。

反応生成物は、式：



で示される構造単位I～IVを含有していてもよい。構造I～IV中、RはH原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム及び $\text{H} \cdot \text{H}_2\text{N}^+ - \text{R}^1$ を表わし、 R^1 は、アミノ酸基を表わし、nは3～3000を表わし、有利にnは、5～1000を表わす。

構造I中には、 α 結合したアスパラギン酸が、酸の形又はアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩もしくは

アンモニウム塩の形でか又は塩様にアミノ酸と結合した形で存在する。構造Iは、置換基Rに対するそれぞれの意味を有する β 結合したアスパラギン酸を示しており、一方で構造IIIは、アミノ酸基をアミド様に結合して有している α

結合したアスパラギン酸を示し、かつ構造 I V は、アミノ酸基をアミド様に結合して有している β 結合したアスパラギン酸を示している。反応生成物中の構造 I ~ I V の含量は、相互に任意の比であつてよい。有利にアミノ酸は、ともに構造 I II 及び I V による反応生成物中中で、使用されたアミノ酸に対して少なくとも 1 モル %、有利に 5 ~ 70 モル % 含有されている。反応生成物中に含有された構造 I ~ I V の含量の反応生成物の構造の関する証明は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ によつて行なうことができ、この場合、溶剤として有利に D_2O が使用される。アミノ酸のスペクトル中の $\alpha\text{-CH}$ シグナルは、アミノ酸のアミノ基が遊離した状態で存在しているか又はポリアスパラギン酸のカルボン酸によつてアミド様に結合されているかを識別するための適当なインジケータである。シグナルの強さの比から、アミノ酸のどれくらいの含量が、構造単位 I ~ I V の形成下でポリアスパラギン酸と反応しかつ構造単位 I ~ I V のどれくらいの含量が存在しているかを決定することができる。

ポリアスパラギン酸イミドは、非性媒体中でもアルカノールアミンと反応することもできるし、アミン化

$\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ -脂肪族アルコールアルコキシレートと反応することもできる。反応は、有利に 7.5 ~ 13 の pH 範囲内で実施される。アルカノールアミンとして、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、1, 2-アミノプロパノール、1, 3-アミノプロパノール、アミノブタノール、例えば 1, 4-アミノブタノール、1, 2-アミノブタノール及び 1, 6-アミノヘキサノールは、適當である。その上、酸化エチレン、酸化プロピレンもしくは酸化エチレンと酸化プロピレンの混合物を用いた $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ -アルコールのアルコキシル化によつて得られるアミン化脂肪族アルコールアルコキシレートが使用される。脂肪族アルコールエトキシレートは、酸化エチレンブロック及び酸化プロピレンブロック又は酸化エチレン単位及び酸化プロピレン単位をランダムな分布で含有していてもよい。アミン化脂肪族アルコールアルコキシレートは有利に、例えば先ず脂肪族アルコール又はオキソアルコール、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ -アルコールを酸化エチレン及び/又は酸化プロピレンと反応させかつ引き続きこの反応生成物をアミン化することに

よって得られる。脂肪酸アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン1～100モル、有利に3～50モルが使用される。有利に、使用されるアミン化脂肪酸アルコールアルコキシレートは、例えばC₁～C₂₀-アルコールを脂肪酸アルコール1モルにつき酸化エチレン3～25

モルと反応させかつ引き続きアミン化することによって得られる。

上記のオイリアスパラギン酸イミドとアミノ酸、アルコールアミンもしくはアミン化脂肪酸アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、粉末状もしくは液状の、ホスフェート減量されたかもしくはホスフェート不含の洗剤及び洗浄剤への添加剤として使用される。ポリアスパラギン酸イミドとN（アミノエチル）-ε-ピラジン、N（アミノエチル）イミダゾール、N（アミノプロピル）-ε-イミダゾール又は2-アミノカプロラクタムとの反応生成物は、洗剤に灰色化防止剤（Vergrauungsinhibitor）及び転染防止剤として作用することができる。使用量は、0.5～30重量%、有利に1～10重量%の範囲内である。食器用洗剤及びビン洗浄のための洗浄装置の場合には使用量は、50重量%まで可能である。

ホスフェート減量された洗剤及び洗浄剤とは、リン酸ペンタナトリウムとして計算されたホスフェート25重量%未満を含有している配合物のことである。粉末状洗剤配合物の組成は、実に種々でありうる。ホスフェート不含洗剤配合物、特に濃縮された粉末状コンパクト洗剤は、常用の界面活性剤含量の他に、結晶質もしくは非晶質の粉末状水和珪酸ナトリウムの形のビルダーとしてゼオライト及び/又は層状珪酸塩を含有していてもよい。この種の珪酸塩は公知であり、欧州

特許第0164514号明細書及び欧州特許出願公開第0444415号明細書を参照のこと。同様のことは、洗浄剤配合物の組成にもあてはまる。洗剤配合物及び洗浄剤配合物は、通常、界面活性剤を1～50重量%量で含有しており、それぞれか若干の例ではなお高い量の界面活性剤、及び場合によってはビルダーを含有している。この記載は、液状ならびに粉末状の洗剤配合物及び洗浄剤配合物にあてはまる。ヨーロッパ、米国及び日本で常用される洗剤配合物の組成の例

は、例えばChemical und Engn. News, 第67巻、35 (1989) に表で示されており、かつUllmanns Encyklopaedie der technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1983, 第4版、63~160頁に記載されている。洗剤及び洗浄剤の組成に関する別の記載は、国際公開番号WO-A-90/13581号に見ることができる。

本発明によれば使用すべき反応生成物は、問題なく洗剤配合物及び洗浄剤配合物に混入することができ、かつ、該反応生成物が含水界面活性剤の粘度を著しく降下させるという事実に基づいて粘度降下剤として使用することができる。

その上、上記の反応生成物は、例えば海水脱塩の場合の、水管内系、例えば冷水循環路及び熱水循環路、沸騰ステーション及び蒸発ステーション、熱交換器、タービンならびにポンプ中の同時の腐食防止の際の結垢の防止のためのスケール防止剤として適当であり、

かつ糖汁の蒸発濃縮の際の付着物防止剤として使用することができる。スケール防止剤は、通常、処理すべき水性媒体中の0.1~1000ppm、有利に1~500ppmの量で添加される。

ポリアスバラギン酸イミドとアミノ酸、アルコールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン100モルまでを重合導入により含有しているアミン化C1~C30-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、例えば、高い濃度の顔料懸濁液を得るために、顔料を水に分散させるための分散剤としても使用され、例えばこのような反応生成物は、鉄、カーボン、鉱物、粘土、ローム、オキシド、スルフィド含有鉱物、ホスフェート、スルフェート、カーボネート、白亜、石膏及びクレイからの水性懸濁液の製造に使用される。分散剤としての使用量は、顔料に対して0.1~5重量%、有利に0.2~2重量%の範囲内である。

ポリアスバラギン酸イミドとアミノ酸、アルコールアミンもしくは、脂肪族アルコール1モルにつき酸化エチレン及び/又は酸化プロピレン100モルまでを重合導入により含有しているアミン化C1~C30-脂肪族アルコールアルコキシレートからの反応生成物は、8~150、有利に9~100の範囲内のK値（

H. Fikentscherに従って反応生成物のナトリウム塩の水溶液中でpH 7及び2.5℃で測定された)を有し

ている。

例中のパーセントの記載は、他に記載のない限り、重量パーセントである。K値は、H. Fikentscher, Cellulose Chemie, 第13巻, 58~64頁及び71~74頁(1932)に従って、ナトリウム塩の形の1重量%の溶液中でpH 7及び2.5℃で測定した。ポリアスパラギン酸イミドのK値は、ジメチルホルムアミド中で1重量%の重合体濃度及び2.5℃で測定した。

実施例

ポリアスパラギン酸イミドの製造

L-アスパラギン酸結晶は、乾燥室中の22.0℃の陶製容器中で、重量が一定になるまで縮合した。この重縮合物は、ジメチルホルムアミド中の1%の溶液中でK値18.6を有していた。

比較例 1

上記のポリアスパラギン酸イミド1gを水20ml中で温度60℃で攪拌し、かつ、反応溶液のpH値が8~10である程度に10%の水性苛性ソーダ液を滴加した。pH値9の透明なポリマー水溶液が得られた。ゲル透過クロマトグラフィー(ポリアクリレート標準液を用いた校正)によって重量平均分子量 M_w 6000及び数平均分子量 M_n 2600を測定した。

例 1~6

反応生成物の製造 1~6

100ml入りのエルレンマイヤー・フラスコ中に

表1にそれぞれ記載された量の水酸化ナトリウムを装入し、かつ水20ml中に溶解した。さらに氷冷しながら表1に記載されたアミノ酸0.1モルを少量ずつ入れ、かつ反応混合物をアミノ酸塩の透明な溶液が得られるまで氷浴中で冷却しながら攪拌した。さらにポリアスパラギン酸イミド各10g(イミド単位0.1モルに相当する)を少量ずつ添加し、かつ得られた懸濁液を表1に記載された時

間及び温度で攪拌した。その後に帯褐色の透明ないし僅かに濁った溶液が得られた。反応の進行は、不溶性ポリアスパラギン酸イミドが徐々に溶解することによって確認することができる。反応後に生じたpH値は、表1に記載されている。場合によっては変換終了後に残留した反応混合物の濁りは、15%の水性苛性ソーダ液をpH値1.2～1.3まで添加することによって除去することができる。その後この透明な溶液は、沈殿物もしくは濁りが生じることなく所望のpH値に調整することができる。

表 1

例	NaOH [モル] [g]	アミノ酸 0.1モル [g]	反応条件 [時間]	反応条件 [温度℃]	所見	構造III及びIVのアミ ノ酸に結合した含量[%]
1	0,2	8	8	50	濁った粘性反応溶液、 pH=11	55
2	0,2	8	8	50	濁った粘性反応溶液、 pH=11	26
3	0,1	4	2	40	透明な反応溶液、pH=10	60
4	0,1	4	2	20-40	既に室温での反応、pH=10 透明な反応溶液	50
5	0,1	4	2	20-40	既に室温での反応、0mlで 反応混合物を透明な溶液 に希釈すると透明な溶液	50
6	0,2	8	2	20	透明な反応溶液、pH=11	50

表1に記載された反応生成物を、該反応生成物の分散可能性に関する次の実施

例(CD試験)で試験する。

CD試験(クレー分散試験)

粒子汚染に対するモデルとして微細に磨砕されたチャイナクレ-SPS 151を使用する。クレ-1gを高分子電解質の0.1%のナトリウム塩溶液1mlの添加下で水98ml中に常置シリンダ(100ml)中で10分間強力に分散した。攪拌後直ちに常置シリンダの中央から試料2.5mlを取り出し、かつ25mlに希釈後に分散液の濁度を濁度計で測定する。分散液の30分間ないしは60分間の放置時間の後に改めて試料を取り出し、かつ上記と同様にして濁度を測定する。分散液の濁度は、NTU(比濁分析濁度単位(nephelometric turbidity units))に記載されている。分散液が貯蔵中に沈降しなければいまいほど、測定される濁度値は高くなり、かつ分散液は安定する。第2の物理的測定値として、沈降プロセスの時間的挙動を示す分散定数を測定する。沈降プロセスがほぼ時間に関する一次関数(monoexponentielles

Zeitgesetz)によって示すことができるので、 τ は、

濁度が時間点 $t=0$ での初期状態の $1/e - t e 1$ に減少する時間を示す。

τ に対する値が高ければ高いほど、分散液は徐々に

沈降するようになる。

表 2

例	反応生成物の例No.	NTUでの濁度			τ [分]
		t=0	t=30 (分)	t=60	
7	1	740	640	590	283,7
8	2	750	630	580	261,4
9	3	760	650	610	324,4
10	4	760	620	590	358,4
11	5	750	630	590	305,7
12	6	750	640	600	319,3
比較例 1		740	620	520	170,0

表2の結果から分かるとおり、ポリアスパラギン酸イミドとアミノ酸からの反応生成物は、ポリアスパラギン酸イミドからのアルカリ性加水分解によって得られるポリナトリウムアスパルテートより良好な沈降性質を有しているポリアスパルチルアミノ酸を含有している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 94/00511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C08G69/08 C08G69/10 C08G73/10 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 846 380 (Y. FUJIMOTO) 5 November 1974 ---	
A	EP,A,0 256 366 (BAYER) 24 February 1988 ---	
A	DE,A,22 53 190 (KYOWA HAKKO) 10 May 1973 cited in the application ---	
A	EP,A,0 406 623 (ROHM) 9 January 1991 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * E* earlier document but published on or after the international filing date
- * L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

* &* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1994

Date of mailing of the international search report

07.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5118 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 631 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...omission on patent family members

International Application No.
PCT/EP 94/00511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3846380	05-11-74	NONE	
EP-A-0256366	24-02-88	DE-A- 3626672	11-02-88
		DE-A- 3775138	23-01-92
		US-A- 4839461	13-06-89
DE-A-2253190	10-05-73	CA-A- 990282	01-06-76
		FR-A, B 2158291	15-06-73
		GB-A- 1404814	03-09-75
EP-A-0406623	09-01-91	DE-A- 3921912	17-01-91
		JP-A- 3048628	01-03-91
		US-A- 5175285	29-12-92

フロントページの続き

- (72)発明者 ベック, ディーター
ドイツ連邦共和国 D-67117 リンブル
ガーホーフ ツェッペリンシュトラッセ
3
- (72)発明者 バウル, リヒャルト
ドイツ連邦共和国 D-67112 ムッター
シュタット・ネルケンシュトラッセ 1
- (72)発明者 ボルトホフ・カール, ビルギト
ドイツ連邦共和国 D-67061 ルートヴ
イッヒスハーフェン・グリュナーシュトラ
ッセ 7
- (72)発明者 シュヴェンデマン, フォルカー
ドイツ連邦共和国 D-67434 ノイシュ
タット・アム・ホイゼル・ベルク 20
- (72)発明者 ジャーデ, クリスティアン
ドイツ連邦共和国 D-67061 ルートヴ
イッヒスハーフェン・ゲオルク・ヘルヴェ
ーガーシュトラッセ 22
- (72)発明者 ケート, アレクサンダー
ドイツ連邦共和国 D-55234 エッペル
スハイム・アム・ヘルブルン 57